

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent
Publication No. 52-20967
(Published on February 17, 1977)

Japanese Patent Application No. 50-97131
(Filed on August 12, 1975)

Title: COMPOSITION FOR LUBRICANTLY COATING STEEL OR ALLOY
STEEL

Applicant: The Japan Cee-Bee Chemical Co., Ltd.

<Page 2, upper right column, lines 14 to 19>

The gist of the present invention is in the composition for lubricantly coating steel or alloy steel, which comprises: aqueous polymeric substance or its aqueous emulsion as a coating element; a solid lubricant; phosphoric acid or oxalic acid or its aqueous salts as a chemical film forming agent; and a chemical film accelerant.

<Page 2, lower left column, lines 6 to 12>

We have found it appropriate to select any of polyvinyl alcohol, aqueous acrylic acid ester, aqueous amino-alkyd, aqueous urea resin, aqueous amino-acrylic resin, and aqueous phenol-alkyd resin, as an aqueous polymeric substance. Further, it is appropriate to select any of an acetic acid vinyl resin group and a styrene butadiene resin group as aqueous emulsion of the material mentioned above.

<Page 2, lower right column, lines 5 to 14>

It is very important to select solid lubricant because it is used entirely to produce effects of

lubrication characteristics. As a powder of solid lubricant, any of the following can be selected. Molybdenum disulfide, tungsten disulfide, boron nitride, graphite, colloidal graphite, talc, mica, montmorillonite, fatty acid metal salt, fluorine resin, and powder of metal such as copper, lead, or tin. Especially, it is effective to select one or two of the groups of fatty acid metal salt, molybdenum disulfide, graphite, or fluorine resin.

<Page 3, upper left column, lines 19 to page 3, upper right column, line 8>

As an accelerant, many substances are conventionally shown. As for a phosphate film forming method for steel, more examples than we can count are shown, such as silver, copper, lead, nickel salt, nitric acid salt, nitrite salt, chloric acid salt, bromic acid salt, hydrogen peroxide, hydroxylamine, tungstic acid salt, molybdic acid salt, and organic nitro compound. As for an oxalate film forming method for high alloy steel, the following is effective: nitric acid salt, sodium chloride, chlorate, iron (II) chloride, silicofluoride, fluoride, boric acid, sulfite, and thiosulfate.



(7673-P)

特 許 願 ()

昭和50年 8月12日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

銅又は合金銅の潤滑被覆用組成物

2. 発明者

住所(特許) 東京都大田区東横谷六丁目九番地2-209

氏名 櫻 田 義 人

3. 特許出願人

住所(特許) 東京都中央区日本橋本町四丁目三番地五号

会社(名称) 日本シー・ビー・ケイ株式会社

代表者 森 岡 二 郎

(国籍)

4. 代理人 住所

〒105 東京都港区新橋3丁目3番14号

田村ビル4F(404号)

電話(503)2821(代表)

(6606) 氏名

弁護士 丹 羽 宏 之

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書

(2) 特許請求の範囲

(3) 発明の概要

(4) 審査請求書

方式 秘密



50 097131

明 細 書

1. 発明の名称

銅又は合金銅の潤滑被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

被覆形成要素としての水性高分子物質又はその水性エマルジョンと、固形潤滑剤と、化成皮膜形成剤としてのリン酸又はシウ酸或はこれらの水性塩類と、化成皮膜反応促進剤とを配合して成る銅又は合金銅の潤滑被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は銅又は合金銅の潤滑被覆用組成物に関する。

近時、塑性変形加工を容易にする固形潤滑被覆を被覆に施した銅板乃至銅管等が販売開始され自動車製造、家庭電化製品製造業者から受託されているが、従来の銅板乃至銅管等は製造所で防錆油を塗布したものが出荷され、使用者はこれを灯油または軽油のような洗浄油でそこに附着している灰粉、炭素粉などを洗浄したのち、二次的にプレス工作油のような潤滑油を施したのち成形加工

⑭ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-20967

⑬公開日 昭52.(1977) 2.17

⑫特願昭. 50-97131

⑭出願日 昭50.(1975) 8.12

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号 6865 46

7362 39
7537 42
6559 39

⑫日本分類

12 C50/
12 A4/
12 C20/
64 B10/

⑬Int.Cl²

B21D 37/18
C23F 7/10
C23F 7/20

をしていた。そうすると、作業場を汚染したり、潤滑油に含まれる酸化油にもとずくと思われる悪臭が強つて環境を悪くするという不都合があり、更に変形後は大抵、洗浄されるが、塗被前に油分を除去せねばならず、この場合は殆んどアルカリ性洗浄剤の水溶液で洗浄している。しかしこのアルカリ性洗浄剤は珪酸塩、界面活性剤などを含んでいるのが普通であり、洗浄競争作産の過程でかかる成分を含みかつ除去された油成分が分散した懸液および洗滌水が排出されるので、水質汚濁防止法に基づく浄化処理を行なわねばならない。ところがこれが時々煩雑で技術的な困難を伴なうといつた欠点があつた。

そして、以上の如き不都合を略減するには次の様な条件を満足する銅板乃至銅管等の潤滑被覆用組成物が要望される。

即ち、

- (1) 被覆は常温で固形であること、
- (2) 被覆は地金と強固に密着していること、
- (3) 被覆はプレス成形、深し引き成形、潤滑の

引抜き、冷間鍛造などの塑性変形加工を容易にすること。

- (4) 被覆は成形後、冷水または稀アルカリ水溶液で浸漬法またはスプレー吹付法により容易に除去することができしかもその後の腐蝕または洗滌水の浄化処理が容易であること。

- (5) 電鍍系によつては成形加工後、被覆を除去することなくその上に電鍍被覆することができることである。

上記諸条件を満足させる被覆被覆用組成物として本出願人は種々幾種の研究先に「鋼板の腐蝕被覆用組成物」(特願昭48-76143号、特開昭50-25471号)を提供した。具体的にはこの発明は被覆形成要素として水溶性高分子物質又はその水性エマルジョンを選び、これに腐蝕抑制剤とリンの酸塩又はその水溶性塩類又は水溶性リン酸エステル類を配合して成る鋼板の腐蝕被覆用組成物をその要旨とするものである。

該腐蝕被覆用組成物は主として鋼板の深絞り、

明は被覆形成要素として水溶性高分子物質又はその水性エマルジョンを用いるが、これらはその物自体に腐蝕性を期待するものではなく、後述する固形腐蝕抑制剤の点の役目をするもので広範囲から選択利用することができる。

即ち水溶性高分子物質としてはポリビニール・アルコール、水溶性アクリル酸エステル、水溶性アミノアルキド、水溶性ユリヤ樹脂、水溶性アミノグリル系樹脂、水溶性フェノールアルキド樹脂などを、また、これらの水性エマルジョンとしては酢酸ビニル樹脂系、スチレンブタジエン樹脂系などの群から選ぶのが相当であると考へた。尚この被覆形成要素としてアルギン酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ゼラチン、カゼイン、ゴムラテックスなどは腐蝕性が強いため合金鋼の引抜き、冷間鍛造には不相当である。

本発明の組成物はなるべく濃厚な液状のものを提供するのが本旨であるが、被覆形成要素である水溶性樹脂等の水溶性高分子物質およびその水性エマルジョンの固有の性質により自ら限度がある。

特開昭52-20967(2)

プレス加工などに効果のあるものであるが、更に鋼板の引抜き、冷間鍛造などの塑性変形加工を容易にする腐蝕被覆としても大いに役立つものである。

この場合、普通鋼については前記出願による組成物をそのまま適用できるが、高合金鋼例えばオーステナイト系18Cr-8Ni-ステンレス鋼等については十分な効果を得不点の点がある。

そこで本発明の目的とするところは、前記した腐蝕被覆用組成物に要される点(1)~(5)を充足し、しかも普通鋼乃至高合金鋼についても鋼板の引抜き、冷間鍛造等比較的高圧力を必要とする塑性変形加工も容易とすることができる腐蝕被覆用組成物の提供にあり、その要旨は被覆形成要素としての水溶性高分子物質又はその水性エマルジョンと、固形腐蝕抑制剤と、化成塩形成剤としてのリン酸又はシウロ酸或はこれらの水溶性塩類と、化成塩反応促進剤とを配合して成る鋼又は合金鋼の腐蝕被覆用組成物にある。

以下に本発明を具体的に説明すると、まず本発

明の要旨に基つて組成物100部の中に腐蝕抑制剤として15部あるのが必要である。これ以上に存在すると腐蝕の異常上昇やエマルジョンの分離などの現象を生ずる。

次に固形腐蝕抑制剤は其の腐蝕性の作用を發揮するために用いられるものであるから、これらの選択は非常に重要である。固形腐蝕抑制剤粉末としては、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、酸化ホウ素、グラハイト、コロイダルグラハイト、タルク、雲母、モンモリロナイト、脂肪酸金属塩、フッ素樹脂、油、蜡、燭などの金属粉等が選択使用可能だが、特に脂肪酸金属塩、二硫化モリブデン、グラハイト、フッ素樹脂などの群から一種又は二種以上を用いるのが効果的である。

組成物中の固形腐蝕抑制剤の量は多い程良いように思われるが、被覆膜の強度に影響があるのでやはり限度がある。即ち腐蝕抑制剤100部に対し固形腐蝕抑制剤は250部が限界であつて、これ以上に配合すると結果的に腐蝕被覆膜がもろくなつて塑性変形加工に耐えなくなる。

次に、化成皮膜形成剤は被膜形成受容と地金との密着を実現するもので、リン酸又はシュウ酸或はこれらの水溶性塩類を用いるが、合金鋼の場合はシュウ酸又はこれの水溶性塩類を用いた方が効果的である。

ここで、組立物中のリン酸の被膜形成物を水で薄めて処理液とした場合に pH 3.0前後を示すように定めるとリン酸塩皮膜の生成が良好となる。またシュウ酸の場合は組立物を水で薄めて処理液とした場合に処理液中にシュウ酸として0.3〜0.8%存在すると良好なシュウ酸塩皮膜を生成する。

更に本発明においては化成皮膜反応促進剤を配合する。即ち、鋼板の深絞りやプレス加工に比し、鋼管の引抜きや冷間成形などの加工はより大きな圧力を用いるので鋼管被膜層と下地金属面との接合を強固にするための化成皮膜の生成がより難易でなければならないので、化成皮膜反応を促進する薬品を添加することが必要となる。

この促進剤としては従来、多岐のものが挙げられている。例のリン酸塩皮膜法に關しては、炭、

特開昭52-20967(3)
銅、鉛、ニッケル塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、臭素酸塩、硝酸化水素、ヒドロキシルアミン、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、有機ニトロ化合物など枚挙のいとまのない種多岐で、合金鋼のシュウ酸塩皮膜法に關しては、硝酸塩、塩化ナトリウム、塩素酸塩、塩化亜2族、ケイフッ化物、フッ化物、ホウ酸、亜硫酸塩、チオ硫酸塩などが効果的である。

化成皮膜反応促進剤は数多くの種類の促進剤の中、本発明の目的には、普通鋼および合金鋼にリン酸塩皮膜を生成させる場合は有機ニトロ化合物がもつとも有効で、添加量は組立物を水で薄めて処理液としたとき、0.03〜0.1%の範囲に存在するのが有効であると認めた。合金鋼にシュウ酸塩皮膜を生成させる場合の反応促進剤としてはフッ化塩と硝酸塩の組合せが有効であつて、添加量は処理液中にそれぞれ0.05〜0.1%存在すると好効果が得られる。なお、この際イオウ粉末を添加しておく、たとえばオーステナイト系ステンレス鋼を処理する場合、シュウ酸塩皮膜化皮

膜を一層促進する効果がある。処理液中に0.05%以上存在すれば有効で上限はないが被膜強度の關係で0.2%以下の添加で止める。

本発明による鋼管被膜用組立物を流しかけ、浸漬などの簡便な手段で、其時金属の表面に付着させ、よくタレを切り、そのまま加熱乾燥すれば被膜金属の表面に鋼管被膜層を生成することができる。

尚、水は凝固剤とはならないため完全に蒸発させることが必要で、従つて乾燥は必ず加熱乾燥で行なう。又、その乾燥温度は化成皮膜反応に好適な50℃〜80℃が適当である。

以下に実施例を挙げて本発明の内容をより詳細に説明する。

実施例1：

(1) 組成物の配合	重量部
水	820
ポリビニル・アルコール	100
二硫化モリブデン	80
75%リン酸	20

パラニトロフェノール

2

計 1022 得量約1000部

(2) 配合手順： 水600部にポリビニル・アルコール（以下PVAと称する。）を加え、約80℃に加熱し、かきまぜて溶解させる。これに二硫化モリブデン粉末、75%リン酸、パラニトロフェノールの順に加え、さらに残部の水を加えてよくかきまぜると灰黒の懸濁物ができる。

組成分中、PVAは約90%ケン化度のもを用いた。ケン化度90%以上のものは、組成物として貯蔵中にゲル化する傾向がある。このケン化モリブデンはタイラー標準ふるい325メッシュを通過する微粉末を用いた。パラニトロフェノールは化成皮膜反応促進剤であつて、この程度の添加で充分効果を認めた。

(3) 処理液と鋼管被膜処理： 上記組成物を水で4倍（重量比で）に薄めたものを処理液とした。これに、あらかじめ、表面を清浄にした鋼管を浸漬し、ただちに引き上げ、よくタレを切り、約150℃の雰囲気の中で入れ、約10分で乾燥させた。

このとき灰熱の外観の被覆を生成した。これを、ドローベンチにかけ、速度16m/minにて引抜いたところ、つぎの成績を得た。

(4) 伸管成績： 試験材 - 継目無鋼管 (JISO

3429, 1 種)

	外径	厚	断面減少率
伸管前(A)	32 mm	3.0 mm	
1 伸後	25	2.5	35.3 %
2 伸後	20	2.0	36.0
(A) に対し 58.6			

上記成績は2回引抜き加工で断面減少率約60%という、きわめて強度の塑性変形にもかかわらず引抜き過程で良好な潤滑性を示し、引抜き後の表面は灰熱の平滑な薄膜が残っていてすり傷などの欠かみを少しも及ぼさなかつた。

引抜き後の鋼管を長さ約50mmに切り取り、水酸化ナトリウム約180g/l、EDTA 約90g/lの割に含む水溶液約200ml中に浸せきし、約80℃で約10分間処理して灰熱の薄膜を溶解した瓶につき、定性分析を行つたところ、明らかに

ム粉末の分散性を良くするために用いた。ニトログアニジンは予備試験においてリン酸塩炭化反応を促進する効果を確認したので添加したのである。

(3) 処理液と潤滑液の調製： 上記組成物を水で4倍(重量比で)に薄めたものを処理液とし、これに下記寸法の電鍍鋼管を浸漬し、以下実施例1と同じ方法で加熱乾燥した。このとき乳白の外観の被覆を生成した。これをドローベンチにかけ、速度16m/minにて引抜いたところつぎの成績を得た。

(4) 伸管成績： 試験材 - 継目無鋼管 (普通炭素鋼)

	外径	厚	断面減少率
伸管前(A)	34 mm	2.0 mm	
1 伸後	28.6	1.4	40.5 %
2 伸後 (カラ引き)	25.2	1.4	12.5
(A) に対し 47.9			

上記引抜き試験の過程において良好な潤滑性を示し引抜き後の管の表面は平滑な灰白の薄膜を残っていて何等の表面欠陥を及ぼさなかつた。

特開昭52-20967(4)

リン酸塩の反応を示した。すなわち、引抜き時の潤滑液面に残る灰熱の薄膜は主としてリン酸塩成分から成り、潤滑液の良好な潤滑性となつていたことを確認した。

実施例2：

(1) 組成物の配合

	重量部
水	750
PVA (約90%ケン化度)	100
セロソルブ (エチレングリコールモノブチルエーテルの商品名)	50
ステアリン酸カルシウム	100
75%リン酸	20
ニトログアニジン	2
計	1022 得量約1000部

(2) 配合手順： 水600部にPVAを加え、約80℃に加熱し、かきまぜて溶解させる。これに、セロソルブで調製したステアリン酸カルシウムを加え、ついで75%リン酸とニトログアニジンを加え、さらに残部の水を加えて全体をよくかきまぜると乳濁状の組成物が出る。

組成物中のセロソルブはステアリン酸カルシウ

実施例3：

(1) 組成物の配合：

	重量部
水	380
ポリアクリル酸エステル (固形分20%)	400
セロソルブ	50
ステアリン酸亜鉛	100
二酸化モリブデン	50
シウ酸	20
フッ化アンモニウム	3
硝酸ナトリウム	3
イオウ粉末(S)	2
計	1008 得量約1000部

(2) 配合手順： 水250部にポリアクリル酸エステルを加えよくかきまぜる。これにセロソルブと溶解したステアリン酸亜鉛および二酸化モリブデンを加え、つぎに水110部にシウ酸、フッ化アンモニウムおよび硝酸ナトリウムとを溶解した液を加え、最後にイオウ粉末を加えて全体をよくかきまぜると灰熱の懸濁物が出る。

組成成分ポリアクリル酸エステルは日本アクリル(株)製、バインダー#88を用いた。ステアリン酸亜鉛および二酸化モリブデンはそれぞれ微粉状のものである。フッ化アンモニウム、硝酸ナトリウム、イオウ粉末はシュウ酸塩皮膜の化学反応を促進するために添加したものであつて予備試験の結果その効果を求めたのである。ただしフッ化アンモニウムはNa、K塩で代替できるし、硝酸ナトリウムは同じくNH₄、K塩で代替できるのである。

(3) 処理液と調整被覆処理：上記組成物を4倍(重量比で)に水で薄めたものを処理液とする。これに下記寸法のステンレス板を受け渡し、ただちに引上げ、よくタレを切り、赤外線炉に入れて約10分間乾燥させたところ、灰黒の均一な被覆を生成した。なお身持ち試験材を用い同様に加熱して試験材の表面温度を表面温度計にて測定したところ最終温度は75~80℃を示した。処理材はドローベンチにかけ引抜き試験を行つた(引抜き速度13m/min)。

1伸張	25	2.5	512%
2伸張(カラ引き)	23.4	2.5	7.1
(AI)に対し			36.1

上記試験において引抜き工程中良好な耐腐性を示した。引抜き後の管の表面には平均な灰黒の薄皮が残つていて何等の表面欠陥をも示さなかつた。ヤスリを用いて管の表面から灰黒の薄皮を削り落として約0.5gを採取した。これに10%硝酸を約50ml加え、室温で30分間かきまぜた。沈降物を濾過し、濾液を約90℃に約30分間加熱する油状物を濾別し、以下分析の素法によりシュウ酸根を定性したところ明らかにその存在を確認した。すなわち亜鉛金属表面にシュウ酸塩皮膜を形成していたことを示すものである。

以上本発明の実施例を説明したが、本発明の組成物を適用した場合、最終的に被処理材表面の単位面積当りいくらの耐腐被覆層が得られるかは耐腐効果と経済性の両面で考慮である。実施例1の組成物の場合は最終的に5~6g/m²、実施例2の場合には5.5~6.5g/m²、実施例3の場合には

特開昭52-20967(5)

なお、本発明の組成物を適用する際の加熱方法は同配した赤外線のような短時間加熱か電磁誘導加熱が好適であると求めた。その理由は、本発明の組成物(処理液)には多数の水分を有するので普通の加熱方法では水分蒸発の際の潜熱により被処理材表面の温度が上がらず初期の炭酸化反応が充分に行なわれないが、短時間加熱、電磁誘導加熱では被処理材の表面温度が速やかに上昇するからである。

しかし乍ら実験作業に当つては被処理材の形状・作業の仕方などにより上記の加熱方法が採用し難い。この場合には実施例1に述べたように約150℃の雰囲気の中で普通の加熱炉に入れて約10分間加熱すれば被処理材の表面温度が50~80℃に達し、良好な皮膜の生成をすることができる。

(4) 評価成績：試験材-188ステンレス鋼管(JIS03459,SUS304 TP)
 外径 厚 断面減少率
 伸張前(A) 52mm 28mm

6.5~7.0g/m²の被覆量が得られた。鋼板の深絞り、プレス加工などの場合は被覆量3g/m²以上あれば良好な耐腐性を示し、鋼管の引抜き、冷間状態の延伸作業に当つては組成物と溶める水の割合を変えて被覆量5g/m²前後になるように調整するのが効果的でありかつ経済的である。

さて従来、鉄目黒鋼管(普通鋼、ステンレス鋼含む)の引抜き加工前の耐腐被覆処理はつぎのように行つてゐる。

- 1 リン酸塩皮膜処理；約90℃、約10分間浸漬(又はシュウ酸塩皮膜処理；約95℃、約10分間浸漬)
- 2 水洗
- 3 中和(Na₃PO₄, NaNO₂を含む水溶液)；常圧、約1分間浸漬
- 4 石けん液処理；約70℃、約3分間浸漬
- 5 加熱乾燥

上記工程に比し、本発明の、被覆形成要素としての水溶性高分子物質又はその水性エマルジョンと、固形耐腐剤と、炭酸塩形成剤としてのリン

特開昭52-20967(6)

酸又はシュウ酸或はこれらの水溶性塩と、化成皮膜反応促進剤とを配合して成る酸又は合金鋼の腐食被覆用組成物による処理液を用いれば2工程で耐腐被覆を形成するので、薬劑費、加熱費の節減と、工程短縮による生産コストの低減に寄与すること大であり、被覆の耐腐性は其施用の速度が示すように従来法に比し何等遜色がない。高炭素鋼種（ピアノ線、ワイヤーロープ）の線引き加工前の腐食処理として本発明の組成物を応用することも可能である。

更に本発明に依れば、冒頭で述べた腐食被覆用組成物についての希望事項(1)～(4)を満足し作業の安全性、迅速性を實現し公害問題も解決できるばかりか、普通鋼のみならず合金鋼についても鋼板の深絞り、プレス加工、鋼線の引抜き及び冷間鍛造等の塑性変形加工に大いに有用な腐食被覆用組成物を提供することができる。